

N° D'ORDRE :

761

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Par M. A. BESSON

1^{re} THÈSE. — *Première partie.* — ÉTUDE DE QUELQUES PRODUITS NOUVEAUX OBTENUS PAR SUBSTITUTION DANS LES COMPOSÉS HALOÏDES DES MÉTALLOÏDES.

Deuxième partie. — ÉTUDE DE QUELQUES COMBINAISONS NOUVELLES DU GAZ AMMONIAC ET DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ AVEC LES COMPOSÉS HALOÏDES DES MÉTALLOÏDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Juin 1892, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST, *Président.*
BOUTY, *Examineurs*
DITTE, *Examineurs*

PARIS

GEORGES CARRÉ, LIBRAIRE-ÉDITEUR

DE L'ASSOCIATION AMICALE DES ÉLÈVES ET ANCIENS ÉLÈVES

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

Rue Saint-André-des-Arts, 58

1892

1890

N° D'ORDRE :

761

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Par M. A. BESSON

1^{re} THÈSE. — *Première partie.* — ÉTUDE DE QUELQUES PRODUITS NOUVEAUX OBTENUS PAR
SUBSTITUTION DANS LES COMPOSÉS HALOÏDES DES MÉTALLOÏDES.

Deuxième partie. — ÉTUDE DE QUELQUES COMBINAISONS NOUVELLES DU GAZ AMMONIAC
ET DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ AVEC LES COMPOSÉS HALOÏDES DES MÉTALLOÏDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 juillet 1892, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST, *Président.*
BOUTY, *{ Examineurs*
DITTE, *{*

PARIS

GEORGES CARRÉ, LIBRAIRE-ÉDITEUR

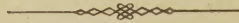
DE L'ASSOCIATION AMICALE DES ÉLÈVES ET ANCIENS ÉLÈVES

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

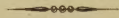
Rue Saint-André-des-Arts, 58

1892

ACADÉMIE DE PARIS



FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS



MM.

DOYEN.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supérieure.
PROFESSEURS HONORAIRES	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
PROFESSEURS.....	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique physique et expé- rimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabilités, Phy- sique mathématique.
	Yves DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIRARD.....	Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Physique céleste.
PROFESSEURS ADJOINTS....	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	JOLY.....	Chimie.
SECRÉTAIRE.....	PHILIPPON.	

A

MONSIEUR L. TROOST

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage de reconnaissance.

A. BESSON.

INTRODUCTION

L'action des hydracides sur les composés halogénés des métaux a été étudiée avec soin, cette étude restait à faire pour ceux des métalloïdes. J'ai essayé de combler en partie cette lacune dans la première partie du présent travail en examinant l'action des acides bromhydrique et iodhydrique sur quelques chlorures et bromures métalloïdiques.

La seconde partie de ce travail sera consacrée à la description de quelques combinaisons des composés haloïdes des métalloïdes avec le gaz ammoniac et l'hydrogène phosphoré. On sait, en effet, que le premier de ces gaz se fixe sur un grand nombre de composés métalliques, mais on n'a étudié qu'un petit nombre des combinaisons qu'il forme avec les composés halogénés des métalloïdes. J'ai cherché à augmenter l'intérêt de ce travail en y joignant l'action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur les mêmes composés ; les faits observés confirment la similitude des actions de ces deux gaz, avec cette différence, que les combinaisons du gaz ammoniac sont plus stables que celles de l'hydrogène phosphoré : elles

sont aussi plus complexes. Cette complexité des combinaisons ammoniacales en rend l'étude délicate, d'autant plus que ce sont des corps amorphes qu'il ne m'a pas été possible de purifier par cristallisation, car, sous l'action de la chaleur, ils se décomposent sans se sublimer, et ils se sont montrés insolubles dans tous les dissolvants usuels.

Leur préparation même, exige de grandes précautions, car, si l'on opère sans ménagement, le dégagement de chaleur dû à la combinaison est tel que, dans un grand nombre de cas, le produit ne présente pas de composition définie et n'est que le mélange du composé défini résultant de l'union des deux corps avec les produits de sa décomposition.

Pour éviter qu'il en soit ainsi, après un grand nombre d'essais infructueux, j'ai eu recours à l'emploi d'un dissolvant qui, dans la plupart des cas, a été le tétrachlorure de carbone bien sec, que l'industrie livre maintenant à des prix abordables.

La chaleur dégagée se trouve ainsi répartie dans la masse du dissolvant liquide qu'un refroidissement convenable empêche de s'échauffer. Le gaz ammoniac préparé par le chlorhydrate et la chaux vive en excès dans une cornue de grès, chauffée au bain de sable, doit traverser plusieurs tubes en U, renfermant de la potasse fondue en petits fragments ; ces tubes sont plongés suivant les cas dans de l'eau froide, ou entourés de glace pilée, ou d'un mélange de glace et de sel pour que le gaz lui-même soit refroidi au moment d'entrer en réaction.

Quand celle-ci est terminée, on décante la majeure partie du dissolvant, et on chasse le reste dans un courant d'air sec à une douce chaleur.

Certaines combinaisons ammoniacales peuvent être obtenues par l'action directe du gaz sans l'emploi d'un dissolvant ; on se heurte alors à une grave difficulté, celle d'arriver à saturer complètement le corps en expérience, et l'on est souvent obligé de s'y reprendre à plusieurs fois en ayant soin de broyer à chaque fois la substance, ce qui, avec des corps avides d'humidité, est une cause d'altération du produit. En tous cas, quand la réaction est terminée, il faut avoir soin de chasser l'excès de gaz ammoniac, retenu physiquement souvent avec beaucoup d'énergie, soit sous une cloche en présence d'acide sulfurique, soit dans un courant d'air sec et tiède.

Ces préliminaires rapides feront comprendre toutes les difficultés que l'on rencontre dans la préparation de ces combinaisons à l'état de pureté ; aussi, malgré tous les soins que j'ai mis à les préparer, ne suis-je pas toujours arrivé au but que je me proposais ; quelques analyses laissent à désirer sous le rapport de la précision, mais elles sont cependant suffisantes pour permettre de fixer la composition.

Quelques chimistes hésitent à admettre que l'on puisse obtenir ainsi de simples produits d'addition ; j'aurai l'occasion de donner ici quelques preuves qui me semblent concluantes à cet égard.

Le présent travail a été fait au laboratoire de recherches de la Faculté des Sciences de Paris. Je suis heureux de remercier ici MM. Troost et Riban de l'intérêt et des encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer ; j'adresse aussi mes remerciements à MM. Rigaut et Leteur à l'aide et aux conseils desquels j'ai eu souvent recours et qu'ils ne m'ont jamais ménagés

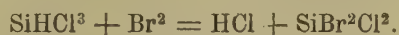
PREMIÈRE THÈSE

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES PRODUITS NOUVEAUX OBTENUS PAR SUBSTITUTION DANS LES COMPOSÉS HALOÏDES DES MÉTALLOÏDES

Chlorobromures de silicium

La théorie permet de prévoir l'existence de trois chlorobromures de silicium du type SiX^4 à savoir : SiCl^3Br , SiCl^2Br^2 , SiClBr^3 ; les deux premiers sont connus et ont été obtenus tous deux par M. Friedel dans l'action à 100 degrés en tubes scellés du brome sur le silicichloroforme. Le premier est le résultat de la substitution du brome à l'hydrogène d'après l'équation : $\text{SiHCl}^3 + \text{Br}^2 = \text{HBr} + \text{SiBrCl}^3$; le second est celui de la réaction ultérieure de l'acide bromhydrique formé sur le premier chlorobromure ou plus simplement le résultat de la substitution de Br^2 à HCl dans SiHCl^3 :

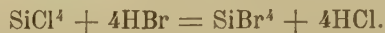


La préparation de ces produits de substitution m'intéressait afin de voir comment ils se comporteraient vis-à-vis

du gaz ammoniac, mais je ne pouvais songer à employer le procédé de préparation que je viens de signaler, car le silicichloroforme est coûteux et long à préparer à l'état de pureté, et le produit de la réaction est formé en majeure partie du premier chlorobromure SiBrCl^3 .

J'ai songé alors à avoir recours à l'action de l'acide bromhydrique sur le chlorure de silicium.

L'acide bromhydrique sec est sans action à la température ordinaire sur le chlorure de silicium SiCl^4 ; ce résultat n'est pas fait pour surprendre, si l'on étudie la réaction au point de vue des chaleurs dégagées. En effet, la réaction totale, la seule pour laquelle nous possédions les données calorimétriques, se formulerait :



Or HCl correspond à un dégagement de 22 calories à partir des éléments pris à l'état gazeux et à 15 degrés; HBr dans les mêmes conditions correspond à 13°,5, donc :

$$4(\text{HCl}) - 4(\text{HBr}) = 4 \times 8^\circ,5 = 34^\circ.$$

D'autre part, le chlorure SiCl^4 à partir du Si amorphe et du chlore gazeux dégage 157°,6, le composé étant pris à l'état liquide et le bromure au même état, les éléments étant pris dans les mêmes conditions que pour le chlorure dégage 120°,4, donc :

$$(\text{SiCl}^4) - (\text{SiBr}^4) = 37^\circ,2$$

et

$$\begin{aligned} [(\text{SiBr}^4) - (\text{SiCl}^4)] + [4(\text{HCl}) - 4(\text{HBr})] &= -37^\circ,2 + 34^\circ \\ &= -3^\circ,2. \end{aligned}$$

La réaction formulée serait donc endothermique, mais le résultat 3,2 étant faible permettait d'espérer le succès de l'expérience à une température élevée où l'acide bromhydrique est partiellement dissocié sous l'action de la chaleur. L'expérience faite dans ces conditions n'a pas permis d'obtenir la substitution totale, mais a fourni les trois produits prévus de substitution partielle.

On dirige à travers un tube de porcelaine, chauffé au rouge dans un fourneau à réverbère, un courant de gaz bromhydrique sec entraînant des vapeurs de chlorure de Si ; le produit légèrement coloré par du brome est formé en majeure partie de chlorure inaltéré que l'on soumet à un nouveau traitement semblable, et ainsi de suite. Le produit brut, mis à digérer avec du mercure pour en enlever le brome libre, est soumis à des fractionnements qui permettent d'en séparer le chlorure inaltéré. Le reste est formé en majeure partie du premier chlorobromure SiCl^3Br , et pour obtenir les deux autres en quantité un peu considérable, il faut opérer sur celui-ci comme on vient de le faire sur le chlorure ; pour que la réaction marche bien, il est nécessaire que la température soit élevée et le courant gazeux rapide.

Le premier chlorobromure SiCl^3Br se sépare assez aisément ; il bout à $+80$ degrés, comme l'a indiqué M. Friedel ; il ne se solidifie pas à -60 degrés.

Le second chlorobromure SiCl^2Br^2 a été indiqué comme bouillant vers 100 degrés ; je crois pouvoir fixer son point d'ébullition entre 103 et 105 degrés ; il ne se solidifie pas à -60 degrés.

Le dernier chlorobromure SiClBr^3 n'a pu être séparé du précédent et d'un résidu formé d'oxychlorures par de

simples fractionnements, les portions successives distillant toujours dans des conditions à peu près identiques malgré le nombre des distillations. J'ai profité alors de ce que, par un refroidissement énergique, le liquide qui avait distillé en majeure partie de 120 à 130 degrés se prenait en masse, tandis que le chlorobromure SiCl^2Br^2 ne se solidifie pas à — 60 degrés; et, rejetant la tête et la queue de fusion j'ai séparé par une distillation de la partie moyenne un liquide distillant de 126 à 128 degrés qui est le chlorobromure SiClBr^3 ; il se solidifie sous l'action du froid en présentant un phénomène de surfusion marqué; on peut le refroidir à — 50 degrés sans qu'il se solidifie, mais à cette température la moindre agitation le fait prendre en une masse solide, blanche, cristalline, en même temps que le thermomètre remonte à — 39 degrés qui est la température, de fusion de ce chlorobromure.

Sa composition a été établie en en décomposant par l'eau, dans un flacon bouché à l'émeri, un poids déterminé contenu dans une ampoule, puis dissolvant la silice mise en liberté par un peu de potasse; on a précipité la liqueur en solution nitrique par l'azotate d'argent, et l'on a admis que le chlorure et le bromure d'argent s'y trouvaient dans le précipité dans le rapport $\text{AgCl} : 3\text{AgBr}$

	Si %	Ag { $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{matrix}$ %
I	9,21	237,23 { $\begin{matrix} \text{Cl} \% 11,90 \\ \text{Br} \% 80,47 \end{matrix}$
II		236,40 { $\begin{matrix} \text{Cl} \% 11,84 \\ \text{Br} \% 80,09 \end{matrix}$
Théorie	9,22	233,40 { $\begin{matrix} \text{Cl} \% 11,69 \\ \text{Br} \% 79,07 \end{matrix}$

Le résidu de la préparation est formé d'oxychlorures de Si dont la formation s'explique par la présence de l'air dans l'appareil; la production de bromure de silicium n'a pu être constatée.

J'attirerai l'attention sur la régularité avec laquelle s'élève le point d'ébullition des produits de substitution. De SiCl^4 bouillant à $+ 59$ degrés à SiBr^4 bouillant à 150 degrés environ, il y a un intervalle de 91 degrés, soit une moyenne de 23 degrés environ pour les quatre intervalles ce qui donne pour le premier chlorobromure la température d'ébullition de 82 degrés, l'expérience donne 80 degrés. Pour le second, 105 degrés, et j'indique 103 à 105 degrés; enfin, pour le troisième, 128 degrés, alors que l'expérience donne 126 à 128 degrés.

Je n'ai pas essayé de préparer les chlorobromures de Si par la réaction simultanée du chlore et du brome sur le Si cristallisé, mais il paraît très probable qu'on pourra facilement les obtenir par la réaction simultanée des deux éléments, comme je l'indiquerai pour les chloroïodures et les bromoïodures.

Chloroïodures de Silicium

L'acide iodhydrique sec est sans action sur le chlorure de silicium SiCl^4 à la température ordinaire, comme on pouvait s'y attendre par l'étude de la réaction au point de vue thermique.

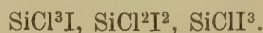
En effet la réaction totale se formulant :



la quantité de chaleur dégagée serait représentée par :

$$\begin{aligned} & [4 (\text{HCl}) - 4 (\text{HI})] + [(\text{SiI}^4) - \text{SiCl}^4] \\ & = [4 (22^\circ + 0^\circ,8)] + [58^\circ - 157^\circ,6] = 91^\circ,2 - 99^\circ,6 = - 8^\circ,4 \end{aligned}$$

quantité négative qui rendait la réaction peu probable. Mais, en opérant à température plus élevée, on obtient des produits de substitution partielle dont la théorie permet de prévoir l'existence au nombre de trois :

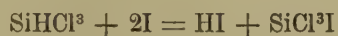


La préparation se fait comme pour les chlorobromures, mais, comme il convient d'opérer à une température moins élevée, on emploie un tube de verre vert placé sur une petite grille à analyse. L'acide iodhydrique préparé par réaction simultanée du phosphore rouge et de l'iode sur l'eau est desséché sur de la ponce phosphorique, et pour qu'il y ait réaction sensible, il faut que le courant de gaz iodhydrique entraînant le chlorure passe rapidement à travers le tube de verre chauffé au rouge ; malgré cela la quantité de produit substitué ne dépasse pas $\frac{1}{10}$ après un premier passage ; on recommence la même opération à plusieurs reprises avec les parties les plus volatiles formées de chlorure inaltéré, et finalement le liquide fortement coloré par de l'iode est décoloré par une digestion avec du mercure ou une distillation sur de la tournure de cuivre.

Cette méthode m'avait déjà permis d'isoler les deux premiers chloroïodures à l'état de pureté, mais non le dernier, lorsque j'ai pensé obtenir ces composés ternaires en faisant réagir simultanément le chlore et l'iode sur le silicium cristallisé. Par cette méthode on peut obtenir facilement les trois chloroïodures. Pour cela, on commence à faire réagir le chlore sur l'iode en quantité plus ou moins grande suivant qu'on désire avoir en plus grande abondance l'un ou l'autre des produits, puis on distille lentement ce chlorure d'iode sur du silicium cristallisé maintenu au rouge dans un tube de verre vert sur une grille à analyse, et l'on recueille le mélange des chloroïodures généralement souillés d'un peu de chlorure et d'iodure de silicium.

Une opération analogue permet de passer d'un chloroïodure à un produit plus substitué ; elle consiste à le distiller mélangé d'iode, qu'il entraîne dans la distillation, sur du Si cristallisé chauffé au rouge ; cette réaction, qui ne réussit pas avec le chlorure SiCl_4 , mais avec les produits déjà substitués, est très complexe, et son succès tient à ce que les chloroïodures se dissocient partiellement sous l'action de la chaleur, car il se forme du chlorure en même temps que des produits plus substitués.

Les deux premiers chloroïodures ont encore pu être obtenus dans l'action de l'iode sur le silicichloroforme en tubes scellés à 200-250 degrés ; il faut employer des tubes très résistants. Le premier de ces corps résulte de la substitution régulière de l'iode à l'hydrogène avec départ d'acide iodhydrique, d'après l'équation :



le second résulte d'une réaction ultérieure de l'acide iodhydrique sous pression sur le premier. J'ai vérifié que cette interprétation du phénomène n'était pas erronée, car, ayant dissous de l'acide iodhydrique sec dans le chloroïodure SiCl_3I refroidi à -22 degrés, température à laquelle il en absorbe beaucoup, puis chauffé, en tube scellé pendant vingt-quatre heures à 250 degrés, j'ai constaté la formation de produits plus substitués.

Les chloroïodures de silicium sont décomposables par l'eau; ils fument à l'air et se colorent par mise en liberté d'iode, et cela d'autant plus vite qu'ils sont plus iodés; la lumière favorise cette coloration qu'on peut expliquer par le mécanisme suivant:

L'humidité de l'air mettant de l'acide iodhydrique en liberté, celui-ci est décomposé par l'oxygène de l'air en eau et iode, surtout sous l'action de la lumière; on voit donc qu'en définitive la mise en liberté d'iode se fait aux dépens de l'oxygène de l'atmosphère du tube, et doit s'arrêter aussitôt que celui-ci en est privé. Il est facile de vérifier qu'il en est bien ainsi, car, si l'on expose aux rayons du soleil un tube scellé contenant l'un des chloroïodures avec un peu de mercure, qui permet, par agitation, de détruire l'iode libre au début de l'expérience, on constate qu'au bout de peu de temps aucune trace d'iode n'est plus mise en liberté. Cette explication s'applique à tous les composés iodés jouissant des propriétés analogues, c'est-à-dire décomposables par l'eau avec mise en liberté d'acide iodhydrique.

L'analyse des chloroïodures a été faite comme celle des chlorobromures.

Le chloroïodure SiCl^3I est un liquide incolore distillant de 113-114 degrés, et ne se solidifiant pas à — 60 degrés.

	Si %	Ag { Cl % I %
I	10,61	252,77 { Cl % 40,45 I % 48,20
II	11,11	251,82 { Cl % 40,30 I % 48,05
Théorie par SiCl^3I	10,70	254,49 { Cl % 40,72 I % 48,56

Le chloroïodure SiCl^2I^2 est un liquide incolore distillant vers 172 degrés, et ne se solidifiant pas à — 60 degrés.

	Si %	Ag { Cl % I %
I	8,52	212,92 { Cl % 19,06 I % 73,42
II	7,42	214,60 { Cl % 19,21 I % 74,00
Théorie pour SiCl^2I^2	7,93	224,64 { Cl % 20,11 I % 71,95

Le chloroïodure SiClI^3 est un liquide incolore qui distille de 234-237 degrés, se solidifie sous l'action du froid et fond vers + 2 degrés.

	Si %	Ag { Cl % I %
I	6,10	191,26 { Cl % 8,00 I % 85,88
II	6,95	190,01 { Cl % 7,95 I % 85,32
Théorie pour SiClI^3	6,29	190,89 { Cl % 7,98 I % 85,71

Bromoïodures de silicium

Les bromoïodures de silicium, au nombre de trois, comme le fait prévoir la théorie, ont été obtenus par des méthodes analogues à celles qui ont permis de préparer les chloroïodures ; un seul de ces corps avait été entrevu par M. Friedel dans l'action du brome sur l'iodure de Si, mais aucun d'eux n'avait été isolé.

L'acide iodhydrique sec réagit sur le bromure de silicium à une température voisine du rouge, et donne des produits de substitution formés, en majeure partie, du bromoïodure SiBr^3I , mais j'ai abandonné cette réaction faute de rendement.

L'iode chauffé en présence du silicibromoforme en tube scellé vers 200-250 degrés fournit le même bromoïodure SiBr^3I par substitution d'iode à l'hydrogène avec départ d'acide iodhydrique d'après l'équation :



On reconnaît en même temps la formation d'une petite quantité de produits plus substitués, résultant de la réaction de l'acide iodhydrique sur ce bromoïodure.

Les trois bromoïodures s'obtiennent facilement et simultanément en distillant sur du Si cristallisé, chauffé à une température voisine du rouge, du bromure d'iode IBr , soit directement, soit entraîné par un courant d'hydrogène ; on recueille ainsi un magma, qui n'est que légèrement coloré par l'iode si la colonne de Si est assez longue, et on le soumet à des distillations fractionnées sur un peu de cuivre en

tournure afin d'enlever l'iode libre. Si l'on dispose de bromure de silicium, on peut remplacer dans cette préparation le bromure d'iode par du bromure de Si, dans lequel on dissout de l'iode en abondance; sa vapeur entraînée dans la distillation avec celle du bromure réagit sur le Si au rouge, en présence du bromure, pour donner les bromoïodures; cette dernière réaction réussit très bien, tandis qu'elle avait échoué avec le chlorure.

La séparation des bromoïodures est très pénible, car, d'une part, on est exposé à avoir cinq corps en présence: les trois bromoïodures cherchés, le bromure SiBr^4 et l'iodure SiI^4 ; et d'autre part les derniers termes étant solides à la température ordinaire, constituent une entrave sérieuse au fractionnement.

Les bromoïodures de Si fument à l'air, sont décomposables par l'eau, se colorent à l'air et à la lumière par mise en liberté d'iode; leur analyse a été faite comme celle des chlorobromures et des chloroïodures.

Le bromoïodure SiBr^3I , liquide incolore, distillé à 192 degrés, se solidifie sous l'action du froid en présentant un phénomène de surfusion très marqué; on peut le refroidir au-dessous de — 20 degrés, sans qu'il se solidifie, tandis que le solide blanc cristallin une fois formé fond à + 4 degrés.

	Si %	Ag { Br % I %
I	6,87	202,19 { Br % 60,73 I % 32,14
II	7,28	201,72 { Br % 60,59 I % 32,06
Théorie p. SiBr^3I	7,08	202,27 { Br % 60,76 I % 32,13

Le bromoïodure SiBr^2I^2 , corps solide blanc, distille de 230-231 degrés et fond vers 38 degrés.

	Si %	Ag { Br % I %
I	6,16	190,01 { Br % 35,93 I % 57,04
II	»	190,75 { Br % 36,13 I % 57,27
Théorie p. SiBr^2I^2	6,33	191,40 { Br % 36,19 I % 57,47

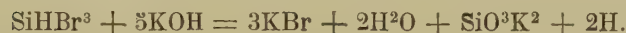
Le bromoïodure SiBrI^3 , corps solide blanc, distille vers 255 degrés et fond vers 53 degrés.

	Si %	Ag { Br % I %
I	5,35	184,31 { Br % 16,51 I % 78,63
II	»	183,93 { Br % 16,47 I % 78,47
Théorie p. SiBrI^3	5,72	182,62 { Br % 16,36 I % 77,91

Silicibromoforme.

On savait que l'acide bromhydrique sec exerçait sur le silicium une action parallèle à celle qu'exerçait l'acide chlorhydrique, mais le silicibromoforme n'avait pas été isolé à l'état de pureté. Je me suis proposé de l'obtenir pour étudier l'action de l'iode et de l'ammoniac sur ce corps; ses propriétés sont assez curieuses pour que je les mentionne

ici. J'ai fait réagir l'acide bromhydrique desséché par de la ponce phosphorique sur une longue colonne de silicium cristallisé à une température inférieure au rouge. Le liquide brut obtenu est formé en majeure partie de bromure de Si distillant à 150 degrés; on en sépare par des fractionnements un liquide distillant de 109-111 degrés, dont la composition est représentée par SiHBr^3 , comme le montre l'analyse suivante dans laquelle l'hydrogène a été dosé à l'état gazeux par la décomposition de la substance au contact d'une dissolution alcaline, décomposition qui fournit un volume d'hydrogène double de celui renfermé dans la substance, comme cela a lieu pour le silicichloroforme; l'équation suivante en rend compte :



Poids de subst.	Br %	Si %	H % (0°760 ^{mm}) moitié du vol. mesuré
0 ^{sr} ,644	89,59	»	»
1 ^{sr} ,028	»	11,30	»
1 ^{sr} ,13	»	»	8',048
Théorie. . .	89,21	10,41	8',260

La quantité de silicibromoforme obtenu n'est pas considérable et ne dépasse pas 5 % du produit brut de la réaction, même dans les conditions opératoires les plus favorables, température la plus basse compatible avec la réaction et courant gazeux rapide.

Le silicibromoforme est un liquide incolore, distillant sans décomposition de 109° à 111 degrés dans un gaz inerte; il est très difficile à manier, car il fume abondamment, puis s'enflamme spontanément à l'air, en même temps que la

combustion développe un nuage blanc de silice; une goutte tombant sur la main s'y enflamme et laisse une trace blanche de silice. Sa vapeur formée avec l'air des mélanges détonants; c'est pourquoi il convient de le distiller dans un gaz inerte, azote ou acide carbonique. Il ne se solidifie pas à -60 degrés; il est décomposable par l'eau, avec violence par les alcalis.

Chlorosulfure de silicium

L'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de silicium a été étudiée par Isidore Pierre, qui a pu préparer ainsi une petite quantité de liquide qu'il a considéré comme un chlorosulfure de silicium. M. Friedel, ayant repris cette étude, montra que ce corps renfermait de l'hydrogène et pouvait être formulé SiCl_3SH : c'est un chlorhydrosulfure de silicium.

J'ai obtenu un chlorosulfure de silicium en faisant réagir sur le silicium simultanément les deux éléments chlore et soufre à l'état de chlorure de soufre; c'est l'extension de la méthode qui m'a permis de préparer les chloroïodures et bromoïodures de silicium.

Si l'on fait passer des vapeurs de chlorure de soufre S^2Cl^2 sur du silicium cristallisé chauffé au rouge sombre dans un tube de verre, il y a réaction avec formation de chlorure SiCl_4 , et du soufre est mis en liberté.

Au rouge vif la réaction est plus complète et donne des composés ternaires de chlore, de soufre et de silicium.

On dirige à travers un tube de porcelaine chauffé au

rouge vif dans un fourneau à réverbère et renfermant une colonne de Si cristallisé, un courant de chlore entraînant des vapeurs de chlorure de soufre; le tube doit être de fort diamètre, et malgré cette précaution il ne tarde pas à s'obstruer par suite de la production de sulfure de Si et du transport de silicium par volatilisation apparente; on interrompt alors le passage du chlorure de soufre, et le chlore continuant à passer ne tarde pas à déboucher le tube, et l'expérience peut continuer.

On recueille un liquide tenant du soufre en suspension; on le soumet à des distillations fractionnées qui en séparent la plus grande partie formée de chlorure de silicium. La température d'ébullition s'élève rapidement et à 185 degrés il distille un liquide qui se solidifie en prenant l'aspect cristallin. Il est difficile d'obtenir ce corps à un complet état de pureté, car il est accompagné par un liquide dont il est impossible de le séparer par fractionnement; ce liquide semble être un oxychlorure de silicium qui est entraîné par la vapeur du chlorosulfure. Pour purifier le chlorosulfure, on le dissout à chaud dans du tétrachlorure de carbone, et on le fait cristalliser en refroidissant énergiquement, car il reste longtemps en sursaturation; les cristaux égouttés à l'abri de l'humidité, sont sublimés à 100 degrés dans un courant d'air sec.

L'analyse de ce corps a été faite en le décomposant par l'eau, précipitant le soufre à l'état de sulfure d'argent en liqueur ammoniacale, puis le chlore à l'état de chlorure d'argent, ou bien encore, en l'oxydant par l'acide azotique, le soufre étant précipité à l'état de sulfate de baryte et le silicium déduit du poids de silice.

	Analyse	Théorie pour SiCl_2S
Si %	21,56	21,37
Cl %	53,82	54,19
S %	24,00	24,42

Le chlorosulfure SiCl_2S se présente sous la forme d'un corps solide blanc, cristallisant en longues aiguilles fusibles à $+ 74$ degrés et présentant, lors de la solidification, un phénomène de surfusion marqué; il distille sans décomposition vers 185 degrés. Il est décomposé par l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et d'acide sulfhydrique.

La préparation de ce corps présente de grandes difficultés et donne un rendement très faible; le liquide que l'on recueille est très complexe et renferme d'autres produits que je n'ai pu séparer parce qu'ils s'y trouvaient en trop petite quantité. J'ai employé dans cette préparation plus de 100 grammes de Si cristallisé, une grande partie de celui-ci passant à l'état de chlorure et de sulfure de silicium. Ce sulfure peut à son tour servir à préparer des chlorosulfures en faisant réagir sur lui avec ménagement le chlore à température élevée.

COMPOSÉS DU CARBONE

Chlorobromures de carbone

La préparation des chlorobromures de Si par l'action de l'acide bromhydrique sur le chlorure de silicium permettait d'espérer qu'on pourrait obtenir les chlorobromures de carbone du type CX^4 par une réaction analogue ; mais la réaction tentée à une température voisine du rouge semble très complexe, il y a mise en liberté de brome et formation de sesquichlorure de carbone.

La théorie permet de prévoir l'existence des trois chlorobromures : CCl^3Br , CCl^2Br^2 , $CClBr^3$. Le premier seul était connu et avait été obtenu par plusieurs procédés, et entre autres par MM. Friedel et Silva dans l'action du brome sur le chloroforme en tubes scellés à 170 degrés. J'ai repris cette réaction à température plus élevée dans l'espoir de substituer Br^2 à HCl dans $CHCl^3$, et obtenir le chlorobromure CCl^2Br^2 ; j'avais été amené à faire cet essai par une substitution du même ordre obtenue en tubes scellés à 200°-250 degrés dans les dérivés bromés du chlorure de méthyle que je décrirai tout-à-l'heure. Le résultat a dépassé mes espérances, et m'a fourni simultanément les trois chlorobromures prévus.

On chauffe en tubes scellés très résistants un mélange de brome et de chloroforme secs dans la proportion $Br^2 : CHCl^3$

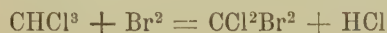
d'abord pendant deux heures à 225 degrés; au bout de ce temps, on ouvre les tubes après refroidissement, et il se dégage une quantité considérable de vapeurs formées principalement d'acide bromhydrique; une nouvelle chauffe de quelques heures se fait à 250 degrés après laquelle le gaz qui se dégage, quand on ouvre les tubes, est formé en majeure partie d'acide chlorhydrique; la réaction se termine enfin à 275 degrés.

Le liquide obtenu est débarrassé de l'excès de brome par agitation avec une dissolution alcaline, puis soumis à des fractionnements qui permettent d'en séparer d'abord le chlorobromure CCl^3Br qui distille de 103-105 degrés.

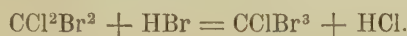
Je n'ai pu isoler le chlorobromure CCl^2Br^2 par de simples fractionnements, car il est accompagné dans la distillation par un liquide dont je n'ai pu déterminer la composition; pour l'obtenir, on recueille ce qui distille après plusieurs fractionnements aux environs de 135 degrés et si la température est inférieure à 20 degrés, le chlorobromure ne tarde pas à se prendre en masse; on comprime entre des plaques de porcelaine poreuse pour en chasser le liquide, et l'on redistille.

Le chlorobromure CClBr^3 s'obtient en recueillant ce qui distille aux environs de 160 degrés, comprimant entre des plaques de porcelaine à une douce chaleur pour en éliminer la majeure partie du produit précédent; pour achever sa purification, on le dissout à chaud dans l'éther et il s'en dépose cristallisé par refroidissement. La formation simultanée des trois chlorobromures dans cette réaction peut s'expliquer de la façon suivante: le brome réagissant sur le chloroforme peut donner deux produits de substitution

directe, d'après les équations :



Enfin, à une température suffisamment élevée, HBr réagissant sur CCl^2Br^2 donne la réaction :



La première réaction se produit presque exclusivement à une température inférieure à 200 degrés; les deux autres, à température plus élevée; et il serait avantageux, au point de vue du rendement visant les derniers chlorobromures, de pouvoir chauffer, dès le début, à 250 degrés; mais peu de tubes scellés résistent dans ces conditions et la quantité de gaz mis en liberté est telle qu'à plusieurs reprises les bains d'air ont été sérieusement endommagés par les explosions. On voit que cette réaction est en tous points comparable à celle qu'exerce le brome sur le silicichloroforme.

Le chlorobromure CCl^3Br , que j'ai obtenu en grande quantité dans la préparation, m'a servi à déterminer son point de fusion; il se solidifie, en effet, sous l'action du froid et le corps cristallisé obtenu fond à — 21 degrés.

Le chlorobromure CCl^2Br^2 cristallisé en fines aiguilles fusibles à + 22 degrés, distille aux environs de 135 degrés; sa densité à l'état liquide à 25 degrés = 2,42. Il possède une odeur vive rappelant celle du chloroforme, et se volatilise assez rapidement dès la température ordinaire; sa tension de vapeur à 16 degrés est de 21 millimètres.

Les dosages de chlore et de brome ont été faits par analyse indirecte en convertissant en chlorure un poids connu

du mélange des précipités de chlorure et bromure d'argent :

	I	II	III	Théorie pour CCl^2Br^2
$\text{Ag} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{array} \right. \text{ } ^0/\text{o}$	270,20	270,50	274,30	272,80
$\text{Cl} \text{ } ^0/\text{o}$	28,84	27,62	30,84	29,22
$\text{Br} \text{ } ^0/\text{o}$	65,36	67,61	63,70	65,84
$\text{C} \text{ } ^0/\text{o}$	4,83	4,76	4,71	4,93

Le chlorobromure CClBr^3 cristallise de sa solution étherée en lames transparentes qui fondent à 55 degrés ; il distille vers 160 degrés en présentant une trace de décomposition qui se traduit par mise en liberté d'un peu de brome. Quand il a été fondu, il a la consistance de la cire, son odeur rappelle celle du bromure de carbone ; très soluble dans l'éther, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, la benzine ; moins soluble dans l'alcool. Sa densité à 15 degrés = 2,71.

	I	II	II	Théorie pour CClBr^3
$\text{Ag} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{array} \right. \text{ } ^0/\text{o}$	226,79	245,68	242,71	246,00
$\text{Cl} \text{ } ^0/\text{o}$	13,47	13,49	12,95	12,34
$\text{Br} \text{ } ^0/\text{o}$	82,59	81,38	81,03	83,48
$\text{C} \text{ } ^0/\text{o}$	4,16	4,15	4,03	4,17

Cette réaction, qui fournit du même coup les chlorobromures décrits, donne encore, en petite quantité, surtout quand on opère en présence d'un excès de chloroforme et avec une quantité de liquide assez faible et des tubes assez résistants pour pouvoir terminer la réaction sans ouvrir les tubes, des liquides qui, par leur point d'ébullition,

semblent être les autres dérivés bromés du chloroforme, tels que CHCl^2Br et CHClBr^2 qui sont connus et ont été obtenus par des réactions différentes.

Dérivés bromés du chlorure de méthyle

Avant d'avoir obtenu les chlorobromures de carbone par la méthode que je viens de décrire, j'avais pensé obtenir le chlorobromure CBr^2Cl par la bromuration du chlorure de méthyle CH^3Cl en substituant Br^2 à H^3 ; si le résultat final n'a pas été conforme à mes prévisions, j'ai obtenu cependant dans cette préparation quelques produits intéressants que je vais décrire.

L'expérience se fait en dirigeant à travers un tube de verre renfermant de la pierre ponce desséchée, chauffé à une température inférieure au rouge, sur une petite grille à analyse, un courant de gaz chlorure de méthyle du commerce entraînant des vapeurs de brome; pour obtenir la température convenable, il faut tâtonner un peu de façon à ce que la réaction marche nettement sans qu'il y ait mise en liberté de charbon qui bouche l'appareil, ce qui arrive quand la température est trop élevée; le brome placé dans une cornue de verre, soudée au tube à pierre ponce, est chauffé jusqu'à ce que le liquide résultant de la réaction soit nettement coloré par du brome. L'acide bromhydrique formé est reçu à l'extrémité de l'appareil dans de l'eau ou dans une dissolution alcaline.

Le liquide provenant de la réaction est débarrassé de

l'excès de brome par agitation avec une dissolution alcaline, puis on le sèche sur du chlorure de calcium fondu, et on le soumet à des fractionnements qui permettent d'en retirer les produits suivants :

Le dérivé monobromé CH^2BrCl est un liquide bouillant à 67 degrés ne se solidifiant pas à — 55 degrés ; sa densité à

$$15 \text{ degrés}, D_{15} = \frac{75,552}{38,585} = 1,90.$$

Sa densité de vapeur a été prise à 100 degrés dans l'appareil d'Hoffmann parcouru par un courant de vapeur d'eau : 0^{sr},849 ont occupé 206 centimètres cubes à 100 degrés, et 700^{mm}, d'où $D_{100} = 4,72$, théorie 4,50 ; son odeur rappelle celle du chloroforme. Sa composition a été établie en dosant le carbone, l'hydrogène, puis le chlore et le brome par analyse indirecte, en transformant le précipité, mélange de chlorure et de bromure d'argent, préalablement pesé, en chlorure par un courant de chlore et pesant de nouveau :

	I	II	Théorie
Ag $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{array} \right. \text{ } ^0/\text{o.} \dots$	253,5	254,40	256
Cl $^0/\text{o.} \dots$	27,46	27,63	27,41
Br $^0/\text{o.} \dots$	60,61	60,75	61,77
C $^0/\text{o.} \dots$	8,63	9,23	9,26
H $^0/\text{o.} \dots$	1,59	1,66	1,54

Le dérivé bibromé CHBr^2Cl avait été obtenu antérieurement par Jacobsen et Neumeister dans l'action de la potasse sur une aldéhyde chlorobromée ; ces chimistes lui ont assigné un point d'ébullition compris entre 123 et 125 degrés ; il doit être abaissé de quelques degrés, et compris entre 117 et 119 degrés. Je complète ses caractères spécifiques :

Il se solidifie à — 32 degrés ; sa densité de vapeur a été prise à l'aide de l'appareil d'Hoffmann dans la vapeur d'aniline à 185 degrés :

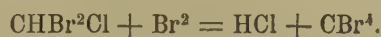
0^{gr},679 occupèrent 162 centimètres cubes à 185 degrés sous pression de 575 millimètres, d'où $D_{185} = 7,18$, théorie 7,25.

	Analyse	Théorie
Ag { Cl Br } 0/0	249,60	249,2
C 0/0	5,56	5,75
H 0/0	0,60	0,47

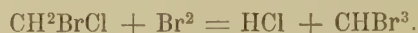
Le dérivé monobromé forme la majeure partie du liquide provenant d'une première préparation, et pour obtenir le dérivé bibromé il suffit à son tour de le distiller, mélangé de brome sur la pierre ponce.

Le résidu de la préparation est formé d'un liquide qui se décompose fortement à la distillation avec mise en liberté de brôme et de charbon, mais on n'y trouve pas le chlorobromure cherché CBr^3Cl .

Si l'on insiste sur la réaction et qu'on chauffe en tube scellé à 225-250 degrés le dérivé bibromé, mélangé d'un peu de monobromé avec du brome, il y a réaction énergique attestée par la grande quantité de vapeurs qui se dégagent quand on ouvre les tubes ; mais au lieu de trouver le chlorobromure cherché CBr^3Cl , on sépare par fractionnements du bromoforme et du tétrabromure de carbone. Ce résultat inattendu peut s'expliquer au moyen des réactions représentées par les formules suivantes :



Si en même temps il y a du dérivé monobromé, on aura :



Il est vraisemblable, comme les expériences ultérieures semblent le prouver, qu'il se forme en même temps un peu de chlorobromure d'après l'équation :



Le bromoforme a été caractérisé par son point d'ébullition, par sa densité de vapeur prise à 185 degrés qui m'a donné le nombre 8,98 théorie 8,80 et enfin par l'analyse

	Analyse	Théorie
C %/o.	4,75	4,74
H %/o.	0 33	0,39

le bromure de carbone par ses propriétés physiques.

J'ai repris la même réaction en tubes scellés à une température voisine de 200 degrés avec l'espoir d'obtenir un meilleur résultat, mais, même dans ces conditions, je n'ai pu isoler dans le produit de la réaction le chlorobromure CClBr^3 ; cependant, en recueillant le liquide passant à la distillation de 155 à 170 degrés, températures comprises entre les points d'ébullition 150 degrés du bromoforme et 180 degrés du bromure de carbone, on constate qu'il ne tarde pas à naître au sein du liquide recueilli de grandes lames cristallines transparentes ressemblant au mica, qui, isolées du liquide qui les baigne et séchées, ont un point de fusion (+ 75 degrés environ) compris entre celui du chlorobromure CClBr^3 (+ 55°) et celui du bromure (+ 90°) et leur composition est aussi intermédiaire entre celles-ci ; ces

cristaux soumis à des cristallisations fractionnées au sein de l'éther présentent une composition variable suivant le nombre de cristallisations qu'on leur a fait subir; ce semblent être des cristaux mixtes de chlorobromure CClBr^3 et de bromure CBr^1 qui seraient isomorphes.

Si la bromuration du corps CHBr^2Cl ne m'a pas fourni de chlorobromure, j'ai cependant pu préparer les trois chlorobromures précédemment décrits en traitant en tubes scellés à 200-225 degrés ce dérivé bibromé du chlorure de méthyle par du perchlorure de phosphore dans les proportions $\text{CHBr}^2\text{Cl} : \text{PCl}^5$; ce dernier agit par les 2Cl qui deviennent libres à température élevée; les tubes ouverts toutes les deux heures laissent dégager un mélange d'acides chlorhydrique et bromhydrique, et le produit est lavé avec une dissolution alcaline pour détruire le trichlorure de phosphore qui reste inaltéré; puis, étant desséché sur CaCl^2 fondu, on le fractionne.

Les équations suivantes rendent compte de la formation de ces corps :



Les chlorobromures obtenus dans cette réaction ont été caractérisés par leurs propriétés physiques.

COMPOSÉS DU BORE

L'acide bromhydrique est sans action sur le chlorure de bore aussi bien à la température ordinaire qu'au rouge; à cette dernière température le chlorure se colore par du brome mis en liberté. La réaction simultanée du chlore et du brome sur le bore amorphe de Deville et Woehler n'a pas donné de chlorobromures, mais un mélange de chlorure et de bromure.

L'acide iodhydrique réagit difficilement sur le chlorure de bore au rouge; le liquide recueilli, fortement coloré par de l'iode, semble renfermer une petite quantité d'un chloroiodure liquide. Je rappelle que M. Moissan a obtenu de l'iodure de bore dans cette réaction.

L'acide iodhydrique réagit plus aisément sur le bromure de bore; l'expérience se fait en dirigeant à travers un tube de verre, chauffé au-dessous du rouge, un courant de gaz iodhydrique sec entraînant des vapeurs de bromure de bore, et l'on répète cette opération à plusieurs reprises sur les produits les plus volatils recueillis. Le liquide obtenu, fortement coloré par de l'iode, est mis à digérer avec du mercure pour l'en débarrasser, et l'on sépare facilement l'iodure de bore par fractionnement. L'analyse en a été faite en dosant le bore à l'état d'acide borique $\text{BO}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ après

décomposition par l'eau et l'iode à l'état d'iodure d'argent :

	Analyse	Théorie
B %/0	2,53	2,81
I %/0	98,20	97,19

J'ai obtenu dans la même préparation de petites portions de liquides distillant au voisinage de 125 et 180 degrés, et dont les analyses donnent des nombres se rapprochant de ceux correspondant aux compositions BBr^2I et BBrI^2 .

Le rendement de la préparation en iodure de bore est faible.

COMPOSÉS DU PHOSPHORE

L'acide bromhydrique sec réagit déjà à froid sur le trichlorure de phosphore, et la substitution est totale d'après l'équation : $\text{PCl}^3 + 3\text{HBr} = \text{PBr}^3 + 3\text{HCl}$.

Si l'on examine la réaction au point de vue thermique, on voit qu'elle est conforme au principe du travail maximum, car :

$$[(\text{PBr}^3) - (\text{HCl}^3)] + 3[(\text{HCl}) - (\text{HBr})] = -21^{\circ},2 + 3 \times 8^{\circ},5 = +4^{\circ},3$$

L'acide bromhydrique donnant un produit de substitution totale, j'ai tenté d'obtenir des chlorobromures du type PX^3 en faisant réagir sur du phosphore rouge placé dans un long tube et en excès un mélange de vapeurs de chlore et de brome; mais le liquide recueilli s'est séparé par fractionnements en chlorure et bromure de phosphore.

L'acide iodhydrique réagit pareillement à froid sur le trichlorure de phosphore, en donnant une substitution totale : $\text{PCl}^3 + 3\text{HI} = \text{PI}^3 + 3\text{HCl}$, qui se traduit au point de vue thermique :

$$[(\text{PI}^3) - (\text{PCl}^3)] + 3[(\text{HCl}) - (\text{HI})] = -49^{\circ},1 + 3 \times 22^{\circ},8 = +19^{\circ},3.$$

L'iodure PI^3 s'obtient ainsi parfaitement cristallisé. La réaction simultanée du chlore et de l'iode sur le phosphore rouge en excès n'a pas donné de chloriodures, mais un mélange de chlorure et d'iodure.

L'acide iodhydrique transforme de même à froid le tribromure de phosphore en triiodure d'après l'équation :



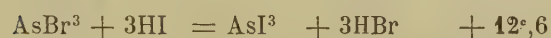
qui se traduit thermiquement :

$$[(\text{PI}^3) - \text{PBr}^3] + 3[(\text{HBr}) - (\text{HI})] = -27^{\circ},9 + 3 \times 14^{\circ},3 = +15^{\circ}.$$

J'ai pensé mettre à profit cette substitution totale de l'iode au chlore ou au brome au moyen de l'acide iodhydrique, pour tâcher d'obtenir un pentaïodure de phosphore en faisant réagir ce gaz sec à des températures comprises entre — 40 et — 50 degrés sur du pentachlorure et du pentabromure de phosphore dissous dans du chlorure de carbone sec ; mais, dans les deux cas, il y a eu mise en liberté d'iode et production d'un iodure de composition variable.

COMPOSÉS DE L'ARSENIC

Les acides bromhydrique et iodhydrique réagissent sur les chlorure et bromure d'arsenic comme sur les composés correspondants du phosphore, en produisant des substitutions totales d'après les équations :



On voit que toutes ces réactions sont conformes au principe du travail maximum.

D'autre part, l'action simultanée de deux éléments sur l'arsenic en excès est semblable à celle qui a lieu avec le phosphore, et on obtient des mélanges de chlorure et bromure, chlorure et iodure d'arsenic.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES COMBINAISONS DU GAZ AMMONIAC ET DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ AVEC LES COMPOSÉS HALOÏDES DES MÉTALLOIDES

L'analyse de l'ammoniaque dans ces combinaisons a été faite par la potasse à froid en recueillant le gaz alcalin dans une dissolution d'acide sulfurique titrée, sauf pour les composés du phosphore pour lesquels l'emploi de la chaux sodée a été nécessaire, la potasse à froid ne déplaçant qu'une partie de l'ammoniaque.

COMPOSÉS DU PHOSPHORE

Chlorures de phosphore et ammoniac

Trichlorure. — La combinaison du trichlorure de phosphore avec le gaz ammoniac a été étudiée par Persoz, qui lui a attribué la composition $\text{PCl}_3, 4\text{AzH}_3$, et par Rose, qui

lui a donné pour composition PCl^3 , 5AzH^3 ; j'ai vérifié l'exactitude de cette dernière.

Pentachlorure. — L'action du gaz ammoniac sur le pentachlorure de phosphore a été l'objet de nombreux travaux de la part de Grouvelle, Persoz, Liebig et Wöhler, Gerhardt et Gladstone.

Tous ces chimistes faisaient réagir directement le gaz ammoniac sur le pentachlorure de phosphore; dans ces conditions, la réaction est très vive, et il se sublime du chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui n'a rien de surprenant, étant donné le grand dégagement de chaleur qui accompagne la réaction, et la facile dissociation du perchlorure.

J'ai obtenu une combinaison définie, en opérant à basse température; la dissolution du perchlorure dans le chlorure de carbone est refroidie par un mélange réfrigérant, et le gaz ammoniac, déjà refroidi, traverse encore avant d'entrer en réaction un tube en U contenant du chlorure de carbone plongé dans un mélange réfrigérant.

On obtient ainsi un corps solide blanc, amorphe, homogène, dont la composition est représentée par PCl^3 , 8AzH^3 .

	I	II	III	IV	Théorie
$\text{AzH}^3 \text{ } ^\circ/\text{o}$	38,67	38,28	»	»	39,47
$\text{Cl } ^\circ/\text{o}$	»	»	50,98	51,38	51,52
$\text{P } ^\circ/\text{o}$	»	»	8,63	8,54	8,99

Les dosages d'ammoniaque sont un peu faibles; cela tient à la difficulté d'obtenir la substance absolument pure, et en outre, à ce que déjà à froid elle perd de l'ammoniaque au contact de la chaux sodée. Quand la combinaison a été effectuée dans de bonnes conditions, le produit obtenu est

entièrement soluble dans l'eau ; au contraire, si la température s'est élevée dans la préparation, il reste un résidu insoluble dans l'eau.

Avant d'étudier l'action de la chaleur sur cette combinaison, je vais résumer les résultats obtenus par mes prédécesseurs.

Gerhardt a admis que le gaz ammoniac réagissant sur le perchlorure formait un chloramidure de phosphore qu'il n'a pu isoler du chlorhydrate d'ammoniaque qui l'accompagne d'après l'équation :



Au rouge la substance fixe qui reste serait du phospham PAz^2H d'après Gerhardt, ou de l'azoture de phosphore PAz^2 d'après Liebig. De plus, Liebig et Wöhler avaient obtenu un chlorazoture de phosphore qui a été étudié plus tard par Gladstone, qui lui a attribué pour composition $(\text{PCl}^2\text{Az})^3$.

Les contradictions relevées entre certains de ces résultats devaient me conduire à reprendre cette étude.

Si l'on prend la combinaison $\text{PCl}^5, 8\text{AzH}^3$, et qu'on la chauffe doucement, on constate d'abord une perte d'ammoniaque ; si l'on continue à chauffer sous pression réduite (5 centimètres de mercure environ), on constate qu'entre 175 et 200 degrés il se sublime des cristaux qu'on isole, puis qu'on sublime une seconde fois dans le vide ; ils présentent alors la composition PCl^2Az , comme le montre l'analyse suivante où le phosphore a été précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien après décomposition de la substance en tube scellé par l'acide azotique fumant à 100 degrés, le chlore en la décomposant dans un tube comme

pour le dosage du chlore organique, par un mélange d'azotate et de carbonate de potasse et de chaux, et l'azote en volume, par l'oxyde de cuivre :

	Analyse	Théorie
P %	26,60	26,72
Cl %	62,50	61,21
Az %	11,53	12,06

Le dosage d'hydrogène dans cette substance a donné en centièmes 0,31, quantité négligeable, car la volatilité du corps en expérience empêche d'introduire l'oxyde de cuivre chaud dans le tube à combustion.

Bien que ce corps soit sensiblement volatil à 100 degrés sous pression réduite, on peut chauffer ainsi la combinaison $\text{PCl}^5, 8\text{AzH}^3$ jusque vers 175 degrés sans qu'il se sublime ; il n'y préexistait donc pas, et c'est un produit de décomposition dont la formation s'explique par la réaction :



L'acide ainsi produit donne avec l'excès d'ammoniac du chlorhydrate. On voit que, d'après ce résultat, l'ammoniac porterait son action première sur les 3Cl fondamentaux du perchlorure.

Ce chlorazoture est un corps solide blanc, se sublimant en cristaux très réfringents fusibles, à 106 degrés.

Continuons l'étude de l'action de la chaleur sur le résidu : lorsque sous pression réduite la température s'élève à 200 degrés, le chlorhydrate d'ammoniaque commence à se sublimer et n'est accompagné d'aucun corps phosphoré ; au bout d'une centaine d'heures de chauffe à 250°-300 degrés, tout le chlo-

hydrate se sera sublimé, et il restera un corps solide blanc, légèrement grisâtre, qui est le phospham PAz^2H ; le dosage d'azote y a été fait en volume par l'oxyde de cuivre, car la chaux sodée ne le transforme pas en entier en ammoniac.

	I	II	Théorie
P %	52,19	»	51,67
Az %	45,43	44,49	46,67
H %	2,11	2,04	1,66

La réaction peut se formuler :



Le phospham obtenu par Gerhardt, au rouge, ne contenait que des quantités d'hydrogène variant, de 0,67 à 0,88, et le dosage du phosphore indiqué au mémoire est 50,4; il est regrettable que Gerhardt n'ait pas mentionné d'analyse d'azote. L'écart qui existe entre ces quantités d'hydrogène et le nombre théorique va s'expliquer, car, sous l'action de la chaleur on constate que le phospham perd de l'ammoniaque. Chauffé au rouge, dans un courant d'azote ou dans un tube de verre fermé à un bout, le phospham ne donne plus à l'analyse que :

H %	1,11	Az %	38,80.
---------------	------	----------------	--------

A la température du ramollissement du verre vert :

H %	0,51	Az %	37,61.
---------------	------	----------------	--------

A une température plus élevée, dans un tube de porcelaine, dans un courant d'azote :

H %	0,22	Az %	28,78.
---------------	------	----------------	--------

Enfin, au rouge vif, dans le vide ou dans un courant d'azote, le phospham se détruit complètement.

En résumé, le premier terme de la décomposition du pentachlorure de phosphore ammoniacal est le chlorazoture PCl^2Az . Le chloramidure de phosphore admis par Gerhardt n'existe pas, mais le phospham s'obtient dans des conditions un peu différentes de celles qu'il avait indiquées. Ce phospham se décompose sous l'action de la chaleur avec perte d'azote et d'hydrogène, mais il ne perd entièrement celui-ci qu'à une température voisine de sa destruction totale. Si le produit débarrassé d'hydrogène tend vers une composition définie, c'est plutôt vers celle représentée par PAz^2 , qui exige en centièmes 31,11 d'azote que vers PAz^3 , comme le croyait Liebig, qui exigerait plus de 47 0/0 d'azote.

Oxychlorure de phosphore et ammoniac

L'oxychlorure de phosphore PCl^3O traité dans les mêmes conditions que le perchlorure donne une combinaison PCl^3O , 5AzH^3 .

	I	II	Théorie
$\text{AzH}^3 \text{ } ^0/\text{o} \text{ }$	35,63	35,75	33,64
$\text{Cl } ^0/\text{o} \text{ }$	44,59	43,55	44,65
$\text{P } ^0/\text{o} \text{ }$	12,73	»	12,99
$\text{O } ^0/\text{o} \text{ (dif.)} \text{ } .$	7,03	»	6,70

Corps solide blanc, amorphe, entièrement soluble dans l'eau quand il a été convenablement préparé, laissant un résidu insoluble si la température s'élève pendant la prépa-

ration; on sait que, sous l'action de la chaleur, il donne $\text{PO}(\text{AzH}^2)^3$ insoluble dans l'eau.

Pentabromure de phosphore et ammoniac

La réaction directe se fait avec grand dégagement de chaleur, sublimation de bromure d'ammonium et résidu jaune. En opérant comme pour le perchlorure, on obtient une combinaison de composition $\text{PBr}^5, 9\text{AzH}^3$. Le bromure employé doit être pur et pour l'obtenir à cet état, on chauffe en tube scellé du tribromure et du brome sec dans les proportions $\text{PBr}^3 + \text{Br}^2$; les cristaux sont ensuite lavés à froid à plusieurs reprises avec du chlorure de carbone.

	I	II	III	III	Théorie
AzH^3 0/0. . .	25,88	24,91			26,19
Br 0/0. . .	»	»	67,86	68,90	68,49
P 0/0. . .	»	»	5,13	4,99	5,30

C'est un corps solide blanc, amorphe, soluble dans l'eau sans résidu.

Lorsque l'on soumet à l'action de la chaleur le pentabromure de phosphore ammoniacal, en élevant progressivement la température jusque vers 200 degrés au bain d'huile et sous pression réduite, on observe la formation d'un sublimé de petits cristaux, mais en quantité si faible que je n'ai pu les isoler ainsi; d'autres essais faits en saturant directement le pentabromure avec du gaz ammoniac, soit à froid, soit en laissant la température s'élever librement pendant la saturation, n'ont pas été beaucoup

plus heureux; ces divers essais, faits sur plus de 500 grammes de pentabromure ne m'avaient pas permis d'isoler 1 décigramme de substance.

J'ai augmenté un peu le rendement en modifiant le procédé et en opérant comme il suit : J'ai saturé à froid directement le pentabromure par le gaz ammoniac, et chauffé le produit blanc ainsi obtenu avec environ deux fois son poids de pentabromure en tubes scellés à 250-275 degrés pendant une douzaine d'heures.

Les tubes ouverts laissent dégager de l'acide bromhydrique et le contenu qui forme un magma semi-fluide est introduit dans un matras que l'on chauffe au bain d'huile sous pression réduite. Le pentabromure non altéré commence à se sublimer, puis vers 200 degrés apparaissent des cristaux blancs qui se forment à peine au-dessus du niveau libre du bain d'huile; on les isole, on les sublime une seconde fois dans le vide et l'on a ainsi le bromazoture de phosphore Br^2Az .

L'analyse en a été faite comme celle du chlorazoture et a fourni les nombres suivants :

	Analyse	Théorie
$\text{Az } ^0/\text{o}$	7,19	6,82
$\text{Br } ^0/\text{o}$	79,15	78,05
$\text{P } ^0/\text{o} (\text{dif.})$	13,66	15,12

Le rendement est excessivement faible et je n'ai pu préparer plus d'un gramme de ce corps.

Le bromazoture PBr^2Az se présente par sublimation sous forme de cristaux incolores réfringents qui semblent affecter la forme rhomboédrique; il fond à 188-190 degrés, sa

vapeur présente une odeur rappelant celle du chlorazoture.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, moins soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme.

Iodures de phosphore et ammoniac

La réaction directe du gaz ammoniac sur les iodures de phosphore donne une substance brun noir, mélangée de blanc et ne présentant pas de composition définie.

Le chlorure de carbone étant un mauvais dissolvant des iodures de phosphore, j'ai dû en rechercher un autre plus convenable, la benzine. On prépare les iodures en faisant réagir les éléments au sein d'une petite quantité de benzine, puis on chauffe au réfrigérant ascendant, et par refroidissement on obtient l'iodure cristallisé; on décante la benzine, on lave les cristaux avec de la benzine cristallisable, bien sèche, et on fait agir le gaz ammoniac sur la dissolution dans la benzine, maintenue aux environs de 0 degré.

Biiodure P^2I^4 . — La combinaison ammoniacale débarrassée du dissolvant d'abord par décantation, puis dans un courant d'air sec à 100 degrés, est un corps solide, blanc, légèrement jaune, de composition $P^2I^4, 6AzH^3$.

	I	II	Théorie
AzH^3 %	45,14	45,17	45,17
I %	75,57	75,38	75,59
P %	8,43	»	9,22

Cette combinaison, stable à la température ordinaire, absorbe le gaz ammoniac quand on l'expose dans une atmos-

phère de ce gaz ; à 0 degré la masse devient pâteuse, et l'absorption correspond à 10AzH^3 pour P^2I^4 , 6AzH^3 . En effet $5^{\text{sr}},401$ ont absorbé $1^{\text{sr}},357$ de gaz ammoniac à 0 degré, d'où pour P^2I^4 , $6\text{AzH}^3 = 672$ résulte une absorption de $168^{\text{sr}},8$: or $10\text{AzH}^3 = 170$. A cette température de 0 degré, le produit final aurait donc pour composition P^2I^4 , 16AzH^3 . La mesure de sa tension de dissociation montre qu'à 20 degrés elle décroît rapidement, et qu'à un moment elle devient nulle ; la combinaison P^2I^4 , 6AzH^3 retient encore alors $9\frac{1}{2}$ molécules d'ammoniac. Dans un courant d'air sec ou sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, il y a perte d'ammoniac et retour à la composition primitive.

Triiodure PI^3 . — La combinaison ammoniacale obtenue comme la précédente constitue un corps jaune de composition 2PI^3 , 9AzH^3 .

	I	II	Théorie
AzH^3 $^0/_{100}$	15,67	15,75	15,66
I $^0/_{100}$	77,24	77,17	78,00
P $^0/_{100}$	5,40	5,46	6,33

Cette combinaison, stable à la température ordinaire, est susceptible d'absorber le gaz ammoniac en devenant pâteuse.

$7^{\text{sr}},780$ de cette combinaison ont absorbé à 0 degré $2^{\text{sr}},429$ d'ammoniac, ce qui pour PI^3 , $\frac{9}{2}\text{AzH}^3 = 488,5$ fait une absorption de $152^{\text{sr}},5$: or $9\text{AzH}^3 = 153$; à 0 degré, la composition serait donc : PI^3 , $\frac{27}{2}\text{AzH}^3$. Le corps revient à la composition primitive dans un courant d'air sec ou sous une cloche en présence d'acide sulfurique.

COMPOSÉS DE L'ARSENIC

Fluorure d'arsenic et ammoniac

On sait que le fluorure d'arsenic absorbe le gaz ammoniac, mais cette combinaison n'a pas été étudiée. Pour l'obtenir à l'état de pureté, j'ai préparé le fluorure d'arsenic impur par l'acide arsénieux, le fluorure de calcium et l'acide sulfurique dans un appareil en plomb ; puis ce produit impur a été distillé dans un appareil en platine. Le fluorure d'arsenic ainsi distillé, est placé dans une capsule de platine au centre d'une cloche constamment parcourue par un courant de gaz ammoniac sec. Il se produit d'abondantes fumées blanches qui se déposent sous forme d'une poudre blanche très ténue qui débarrassée du gaz retenu physiquement par un séjour sous une cloche en présence d'acide sulfurique, présente la composition $2\text{AsFl}^3, 5\text{AzH}^3$

	Analyse	Théorie
AzH^3 0/0.	23,68	24,35
As 0/0.	41,89	42,98
Fl 0/0 (dif.).	34,43	32,67

Décomposé par l'eau, il donne une liqueur faiblement acide, car la quantité d'ammoniaque qu'il renferme est insuffisante à la saturation des produits de la décomposition par l'eau du fluorure d'arsenic.

Chlorure d'arsenic et ammoniac

Cette combinaison a été étudiée par Persoz, qui lui a attribué la composition $\text{AsCl}^3, 3\text{AzH}^3$, puis par Rose, qui a donné pour composition $2\text{AsCl}^3, 7\text{AzH}^3$. J'ai repris cette détermination, et suis arrivé à la composition $\text{AsCl}^3, 4\text{AzH}^3$. Cette combinaison peut s'obtenir par réaction directe, sans qu'on ait à craindre l'élévation de température; l'ammoniac est absorbé très rapidement au début; mais, pour obtenir une saturation complète il est nécessaire de broyer la substance solide qui résulte de la combinaison. On débarrasse la combinaison du gaz retenu physiquement, comme nous l'avons indiqué précédemment; on obtient ainsi un corps solide, blanc, légèrement teinté de jaune, qui présente la composition $\text{AsCl}^3, 4\text{AzH}^3$.

	I	II	Théorie
AzH^3 % . . .	27,04	27,03	27,25
Cl % . . .	41,66	»	42,68
As % (dif.).	31,30	»	30,06

On sait que l'acide sulfurique est sans action sur le chlorure d'arsenic qui, étant plus dense que l'acide, se rend au fond. Si dans l'acide refroidi on vient à projeter la combinaison précédente, l'ammoniac étant pris par l'acide, le chlorure d'arsenic est régénéré et tombe en gouttelettes au fond du liquide. Ceci semble bien prouver que ce n'est qu'un simple produit d'addition.

Bromure d'arsenic et ammoniac

L'absorption du gaz ammoniac par le bromure d'arsenic a été signalée; elle se fait sans modifier la texture cristalline du bromure, et l'on obtient ainsi un corps solide jaune paille, dont la composition est $\text{AsBr}^3, 3\text{AzH}^3$; elle a été déterminée par le volume et le poids d'ammoniac absorbé par un poids déterminé de bromure.

Poids de substance	Volume absorbé (0° 760 ^m)	Poids d' AzH^3 pour 100 du produit de la réaction	Théorie
0 ^{gr} ,725	149 ^{cc}	13,66	13,93
0 ^{gr} ,798	176 ^{cc}	14,51	13,93

19^{gr},004 de bromure saturé de gaz ammoniac, puis placé sous une cloche en présence d'acide sulfurique, ont absorbé 3^{gr},066 d' AzH^3 , ce qui pour $\text{AsBr}^3 = 315$ donne une absorption de 50,82; or $3\text{AzH}^3 = 51$; sous l'action de la chaleur en tube scellé, cette substance se décompose vers 300 degrés avec mise en liberté d'arsenic.

Iodure d'arsenic et ammoniac

L'iodure d'arsenic semble d'abord inaltéré au contact du gaz ammoniac, mais bientôt il l'absorbe en même temps que sa couleur de rouge devient jaune, et que son volume

devient deux à trois fois le volume primitif. A ce moment, il perd de l'ammoniac à l'air; on le place sous une cloche en présence d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne perde plus d'ammoniac, et la substance blanche que l'on obtient ainsi correspond à la composition $\text{AsI}^3, 4\text{AzH}^3$.

16 ^{sr} ,09	ont absorbé	2 ^{sr} ,392	d'où p. AsI^3	une absorpt. de	67,2
13 ^{sr} ,47	»	2 ^{sr} ,03	»	»	68,7

Or $4\text{AzH}^3 = 68$.

Cette combinaison est décomposable par l'eau en donnant une liqueur faiblement alcaline; dissociable sous l'action de la chaleur, elle commence à perdre de l'ammoniac vers 50 degrés; si on la chauffe en tube scellé, elle se décompose vers 300 degrés avec mise en liberté d'arsenic.

La dissolution concentrée d'acide chlorhydrique ne détruit pas l'iodure d'arsenic, et, si l'on traite la combinaison ammoniacale par HCl concentré et bouillant, l'acide s'emparant de l'ammoniac, l'iodure mis en liberté cristallise par refroidissement.

La combinaison $\text{AsI}^3, 4\text{AzH}^3$ est encore susceptible d'absorber de l'ammoniac en devenant jaune et pâteuse; saturée à 0 degré la masse devient fluide et présente alors une composition voisine de $\text{AsI}^3, 12\text{AzH}^3$ ⁽¹⁾; sous une cloche, en présence d'acide sulfurique elle reprend la composition première.

(¹) Cette combinaison possède à 20 degrés une tension de dissociation qui décroît rapidement et devient nulle quand 6 $\frac{1}{2}$ molécules d'ammoniac sont encore fixées à $\text{AsI}^3, 4\text{AzH}^3$.

Haloïdes de l'arsenic et hydrogène phosphoré

L'hydrogène phosphoré sec réagit de la même façon sur tous les haloïdes de l'arsenic avec production d'un corps solide brun noir, le phosphure d'arsenic d'après l'équation :



Ce phosphure d'arsenic a été déjà obtenu entre autres procédés par l'hydrogène arsénié sur le trichlorure de phosphore.

Cette réaction se produit même avec le fluorure d'arsenic refroidi à — 23 degrés, avec le chlorure refroidi à une température voisine de sa solidification que j'ai eu l'occasion de déterminer (— 18°). Cette réaction sur le chlorure est recommandable pour la préparation du phosphure d'arsenic. Avec le bromure d'arsenic solide, la réaction n'est que superficielle, mais elle est très vive avec le bromure fondu vers + 30 degrés.

Le phosphure d'arsenic, qui se présente sous forme d'un corps brun, ayant souvent l'aspect métallique, peut être sublimé au rouge dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique; mais il est alors tellement altérable qu'il s'enflamme spontanément à l'air.

Lavé même à l'eau froide, le phosphure d'arsenic s'oxyde partiellement et présente une composition variant de PAsO_3 à PAsO_6 .

COMPOSÉS DU BORE

Fluorure de bore et hydrogène phosphoré

Le fluorure de bore et l'hydrogène phosphoré sec sont sans action à la température ordinaire, mais donnent une combinaison directe sous l'action du froid. Le fluorure de bore préparé dans un appareil en platine est dirigé, mélangé d'hydrogène phosphoré pur et sec, dans un récipient en verre mince, maintenu refroidi de — 40 à — 50 degrés par du chlorure de méthyle dont on active l'évaporation par un courant d'air sec. On voit se déposer sur les parois du vase un corps solide, blanc, fumant à l'air et qui commence à se dissocier dès qu'on retire le tube du bain de chlorure de méthyle.

On laisse échapper les premières bulles de gaz provenant de la dissociation pour purger l'atmosphère du tube, puis on recueille sur la cuve à mercure les produits de la dissociation formés de deux volumes de fluorure de bore absorbé par l'eau et d'un volume d'hydrogène phosphoré, renfermant un peu d'hydrogène. La présence de l'hydrogène semble pouvoir s'expliquer par la présence, à la fin de la décomposition, d'une petite quantité d'un corps solide, jaune, sur les parois du tube, corps qui semble être du phosphure solide d'hydrogène.

On déduit de là que la combinaison est représentée par 2BFl^3 , PH^3 .

Elle est décomposée par l'eau avec mise en liberté de PH^3 .

Chlorure de bore et ammoniac

Berzélius a signalé l'existence d'une semblable combinaison, et lui a attribué la composition 2BCl^3 , 3AzH^3 déduite des volumes des composants gazeux entrant en réaction. J'ai repris la préparation de ce corps et je suis arrivé à des conclusions différentes. Le chlorure de bore obtenu par l'action du chlore sec sur le bore amorphe de Deville et Wöhler s'obtient généralement souillé d'un excès de chlore, dont l'élimination par le mercure ne va pas sans une perte assez considérable de matière à cause de la faible température d'ébullition du chlorure ($+ 16^\circ$); on l'obtient du premier coup dépourvu de chlore en excès en faisant suivre le bore d'une colonne de tournure de cuivre légèrement chauffé, et l'on recueille dans un mélange réfrigérant un liquide incolore. Pour obtenir la combinaison ammoniacale, on le distille en recueillant le gaz dans du tétrachlorure de carbone refroidi par un mélange réfrigérant, puis on fait passer le courant de gaz ammoniac sec et refroidi à 0 degré.

Il se précipite un corps solide blanc, amorphe, que l'on débarrasse du dissolvant employé en le maintenant dans un courant d'air sec à une douce chaleur.

Si l'on arrête la réaction avant que tout le chlorure de bore ait été saturé, l'excès de chlorure se volatilise, en même temps que le chlorure de carbone et le corps obtenu présente la composition 2BCl^3 , 7AzH^3 , comme le démontrent les analyses :

	I	II	Théorie
AzH ³ % . .	33,96	33,55	33,61
Cl % . .	59,79	60,07	60,16
B % (dif)	6,35	6,38	6,21

C'est un corps solide, blanc, amorphe, décomposable par l'eau; chauffé vers 100 degrés dans un courant d'air ou d'hydrogène secs, il se sublime de petites aiguilles très réfringentes devenant opaques à l'air, destructibles par l'eau; je n'ai pu déterminer la composition de ces cristaux que je n'ai obtenus qu'en petite quantité. A une température plus élevée, il se sublime du chlorhydrate d'ammoniaque, et il reste un corps insoluble dans l'eau, l'azoture de bore.

Le composé 2BCl³, 7AzH³ absorbe encore le gaz ammoniac, et, si l'on chasse ensuite tout le gaz qui s'en dégage à une température de 50-60 degrés dans un courant d'air sec, on trouve au composé obtenu, qui a le même aspect physique que le précédent, la composition 2BCl³, 9AzH³.

	Analyse	Théorie
AzH ³ %	38,55	39,43
Cl %	54,52	54,89
B (dif) %	6,93	5,68

La détermination du volume de gaz ammoniac absorbé par un poids déterminé de chlorure de bore en présence d'un excès d'ammoniac avait conduit au même résultat.

Chlorure de bore et hydrogène phosphoré

Le chlorure de bore donne une combinaison directe avec l'hydrogène phosphoré gazeux ; on l'obtient par la réaction directe des deux corps en ayant soin de refroidir. Le produit est un corps solide, blanc, amorphe, qui se sublime déjà lentement à la température ordinaire en aiguilles cristallines très réfringentes qui atteignent avec le temps des dimensions considérables. Ce corps est très altérable à l'air ; lorsqu'il est à l'état amorphe, il s'y enflamme spontanément ; il est décomposable par l'eau avec violence, avec mise en liberté d'hydrogène phosphoré. Sous l'action de la chaleur, il commence à se dissocier, mais en vase clos, à une température plus élevée, il se décompose avec formation de phosphure de bore.

J'ai étudié la tension de dissociation de cette combinaison en mesurant dans un appareil d'Hoffmann la tension de vapeur résultant de cette dissociation. La combinaison étant déterminée dans le tube même, puis amenée à l'état de cristaux par sublimation, on renverse le tube à plusieurs reprises en le remplissant à chaque fois de mercure sec : de cette façon, on parvient à se débarrasser de tout l'air adhérent aux parois du tube ; la température est maintenue constante par circulation de vapeur pour les températures supérieures à 10 degrés.

Températures	Pressions
0°	39 millimètres
10°	85 »
45° (vapeur de CS ²)	214 »
60° (vapeur de chloroforme).	498 »
100° (vapeur d'eau)	728 »

On voit que la dissociation, faible à 0 degré, est presque totale à 100 degrés sous la pression normale;

La composition de cette combinaison, qui est représentée par $\text{BCl}^3, \text{PH}^3$, a été établie par les expériences suivantes :

1° La détermination du volume d'hydrogène phosphoré pur et sec absorbé par un poids déterminé de chlorure de bore, effectuée sur le mercure à une température inférieure à 0 degré, a donné les nombres suivants :

Poids de subst.	Vol absorbé (0°760 ^{mm})	Poids p. $\text{BCl}^3 = 117,5$
0 ^{gr} ,3	57 ^{cc} ,43	34,64

or : $\text{PH}^3 = 34$

La détermination des volumes a été effectuée par une pesée de mercure.

2° *Combinaison volumétrique.* — A la température de 16 degrés j'ai mélangé volumes égaux (252^{cm}³) de PH^3 et BCl^3 ; après réaction il reste 23 centimètres cubes formés de 11,5 centimètres cubes de chlorure de bore absorbé par l'eau, et de 11 centimètres cubes d'hydrogène phosphoré absorbé par une dissolution de sulfate de cuivre, et il reste 1 centimètre cube non absorbé. L'analyse du résidu prouve donc que 241 centimètres cubes de PH^3 se sont unis à 240,5 centimètres cubes de BCl^3 ; ce qui justifie la composition à volumes égaux représentée par $\text{BCl}^3, \text{PH}^3$.

Enfin les produits de la dissociation de la combinaison se sont toujours montrés formés de volumes égaux des deux gaz.

Le gaz ammoniac sec déplace à froid l'hydrogène phosphoré de cette combinaison, et un volume de ce dernier gaz est remplacé par environ quatre volumes de gaz ammoniac.

Bromure de bore et ammoniac

Le bromure de bore a été obtenu par le brome en vapeur sur le bore amorphe ; le produit est décoloré sur du cuivre en tournure, puis distillé. Le gaz ammoniac sec réagit très énergiquement sur BBr^3 et si l'on opère sans ménagement, on constate dans le produit de la réaction une partie insoluble dans l'eau formée d'azoture de bore, en même temps que l'analyse montre qu'on n'a pas ainsi de produit défini. Pour régulariser la réaction on opère comme pour le chlorure de bore.

On obtient ainsi un corps solide, blanc, dont la composition est représentée par $\text{BBr}^3, 4\text{AzH}^3$, comme le montrent les analyses :

	I	II	Théorie
AzH^3 %	21,61	21,42	21,31
Br %	74,35	74,60	75,23
B % (dif.)	4,04	3,98	3,46

Il est décomposable par l'eau ; sous l'action progressive de la chaleur dans un courant d'hydrogène sec, il se décompose vers 150 degrés sans se sublimer. Le produit fixe de la décomposition sous l'action de la chaleur est l'azoture de bore de Wöhler ; en même temps du bromhydrate d'ammoniaque se sublime.

Bromure de bore et hydrogène phosphoré

Le bromure de bore absorbe l'hydrogène phosphoré sec à la température ordinaire, et le résultat de la combinaison est un corps solide, blanc, amorphe, très altérable à l'air humide au contact duquel il fume abondamment et ne tarde pas à s'enflammer spontanément; on ne peut même que très difficilement le manier dans l'acide carbonique, car la moindre trace d'humidité l'altère rapidement. Aussi les déterminations directes de la composition de cette substance ne m'ont donné que des nombres approchés, mais j'en ai déterminé la composition rigoureuse, en mesurant le volume d'hydrogène phosphoré pur et sec, absorbé par un poids déterminé, de bromure de bore. Ce dernier, en poids déterminé, contenu dans une ampoule, est introduit dans un flacon bouché à l'émeri, renfermant un volume connu de PH^3 pur et sec sur le mercure, puis l'ampoule est brisée par agitation, et l'on détermine le volume absorbé par une pesée de mercure.

Poids de BBr^3	Vol. de PH^3 absorbé (0°, 760 ^{mm})	Poids de PH^3 pour 100 du prod. de la réaction
1 ^{er} ,200	100 ^{cm} 3,3	11,44
1 ^{er} ,658	142 ^{cm} 3,3	11,70
1 ^{er} ,710	150 ^{cm} 3,9	12,00
Théorie sur $\text{BBr}^3, \text{PH}^3$		11,93

La composition du produit est donc $\text{BBr}^3, \text{PH}^3$; il est décomposable par l'eau, avec violence et mise en liberté de PH^3 qui s'enflamme à l'air. A la température ordinaire, sa

tension de dissociation est sensiblement nulle ; à 100 degrés elle est déjà suffisante pour permettre de sublimer le corps en tube scellé ; il se présente alors sous formes d'aiguilles groupées, transparentes et très réfringentes. A une température plus élevée il ne tarde pas à se décomposer ; chauffé à 300 degrés dans un courant d'hydrogène sec, il se dégage de l'acide bromhydrique, en même temps que la substance devient jaune, puis brune et constitue le phosphure de bore.

Iodure de bore et ammoniac

Depuis quelque temps déjà, j'avais tenté de préparer de l'iodure de bore soit par l'action de l'iode ou celle de l'acide iodhydrique gazeux et sec sur le bore amorphe de Deville et Wöhler à des températures variables, ou enfin par celle de l'iodure d'aluminium sur le bromure de bore en tube scellé à 350 degrés, et j'avais rejeté ces modes de préparation dont les deux premiers m'avaient bien fourni une très petite quantité d'un corps solide fumant à l'air, le dernier n'ayant pas donné de résultat. Je venais d'aboutir à la préparation d'une quantité notable d'iodure de bore par l'action de l'acide iodhydrique gazeux sur le bromure de bore, lorsque M. Moissan a annoncé sa préparation du corps cherché par l'action de l'acide iodhydrique sec sur le bore amorphe de Deville et Wöhler. Ces chimistes avaient d'ailleurs montré que l'acide iodhydrique était sans action sur le bore amorphe quand celui-ci était bien purifié. L'iodure que j'ai employé a été préparé partie par l'une ou l'autre des réactions.

Si, d'après les conseils de M. Moissan, on fait passer du gaz iodhydrique sec sur du bore amorphe de Deville et Wöhler bien desséché, placé dans un tube de verre sur une grille à analyse au rouge vif, on constate que le rendement en iodure de bore est très variable et nullement en rapport avec la quantité de bore amorphe employée ; en même temps on constate que le résidu de la préparation, après que l'action de l'acide iodhydrique a été épuisée, peut servir à préparer des quantités considérables de bromure de bore par l'action du brome ; dans cette seconde préparation, il est utile de mettre à la suite une colonne de tournure de cuivre légèrement chauffée pour retenir l'iode mis en liberté sous l'action du brome. Comme, d'autre part, on sait que l'acide iodhydrique ne réagit pas sur le bore amorphe pur, il faut admettre que son action se porte sur les borures métalliques renfermés dans le bore amorphe de Deville et Wöhler et en particulier sur le borure de sodium ; c'est précisément la faiblesse du rendement que l'on obtient dans certains cas qui m'avait fait rejeter la poursuite de cette réaction.

L'iodure de bore ayant été purifié par distillation, pour en préparer la combinaison ammoniacale, on le dissout à froid (0°) dans le tétrachlorure de carbone ; il est nécessaire d'opérer à froid, sans cela il pourrait y avoir réaction de l'iodure de bore sur le chlorure de carbone, comme l'a indiqué M. Moissan. On termine l'opération comme pour les préparations antérieures.

On obtient ainsi un corps solide, blanc, amorphe, décomposable par l'eau sans résidu ; chauffé progressivement dans un courant d'hydrogène sec, il se décompose sans se sublimer, en même temps qu'une petite quantité d'iode est mise

en liberté. La composition de cette combinaison est représentée par $\text{BI}^3, 5\text{AzH}^3$.

	I	II	Théorie
$\text{AzH}^3 \text{ } ^0/\text{o}$	17,37	17,55	17,82
$\text{I } ^0/\text{o}$	80,32	79,34	79,88
$\text{B (dif.) } ^0/\text{o}$	2,31	3,10	2,30

Placée dans une atmosphère d'ammoniac, elle continue à l'absorber en devenant pâteuse, puis complètement fluide, en fixant à 0 degré 10 AzH^3 pour $\text{BI}^3, 5\text{AzH}^3$.

En effet 6^{sr}, 731 de cette combinaison ont fixé dans ces conditions 2^{sr}, 432 de gaz ammoniac, ce qui pour $\text{BI}^3, 5\text{AzH}^3 = 477$ représente une fixation de 172,3; or $10\text{AzH}^3 = 170$.

Le produit final correspond donc à $\text{BI}^3, 15\text{AzH}^3$; on voit que cette fixation est importante. Abandonné à la température ordinaire, en présence d'acide sulfurique ou traversé par un courant d'air sec, il perd peu à peu du gaz jusqu'à revenir à la composition première. A la température de 16 degrés, la tension de dissociation est nulle lorsque le produit présente la composition $\text{BI}^3, 14\text{AzH}^3$.

Iodure de bore et hydrogène phosphoré

Cette combinaison se précipite partiellement lorsqu'on fait passer de l'hydrogène phosphoré sec à travers une dissolution à froid (0°) d'iodure de bore dans le tétrachlorure de carbone; on obtient ainsi un corps solide, blanc, qu'on débarrasse du dissolvant dans un courant d'hydrogène sec en

chauffant doucement au bain-marie. Ce corps est sublimable à 150 degrés dans le vide en petits cristaux jaunes de miel et décomposable par l'eau avec mise en liberté de PH^3 . Je n'ai pas déterminé sa composition qui est vraisemblablement analogue à celle des combinaisons du chlorure et du bromure.

Phosphures de bore

La décomposition sous l'action de la chaleur des combinaisons d'hydrogène phosphoré et des composés haloïdes du bore et, en particulier, de la combinaison $\text{BBr}^3, \text{PH}^3$, qui est la plus facile à obtenir, laisse comme produit fixe dans un courant d'hydrogène à une température de 300-400 degrés un corps solide brun noir ne renfermant plus que du phosphore et du bore. La réaction peut se formuler $\text{BBr}^3, \text{PH}^3 = 3\text{HBr} + \text{PB}$; les dosages du phosphore dans la substance concordaient avec cette composition.

M. Moissan a depuis obtenu le même corps par la réduction par l'hydrogène d'un iodure double de phosphore et de bore, et a confirmé cette composition.

C'est un corps solide brun noir d'une densité voisine de 4; combustible à la façon du bore amorphe, il est insoluble dans l'eau, soluble lentement dans les alcalis concentrés et bouillants, avec dégagement d'hydrogène phosphoré; la vapeur d'eau détruit le phosphure de bore à une température peu élevée, car déjà à 250 degrés, en tube scellé, il y a mise en liberté d'hydrogène phosphoré en même temps que le bore passe à l'état d'acide borique dans la liqueur. Broyé

avec de la chaux sodée, il se dégage de l'hydrogène phosphoré à une température peu élevée. L'acide azotique fumant le détruit avec une vive incandescence; l'acide azotique étendu le dissout rapidement. Il semble que le résultat de cette oxydation forme un acide particulier, l'acide phosphoborique, déjà entrevu par la fusion directe des deux acides; en effet, la solution évaporée à sec se présente sous forme de lames nacréées, et sa dissolution donne par l'ammoniaque en excès un précipité gélatineux ce qui le distingue des acides phosphorique et borique.

Il brûle à froid dans une atmosphère de chlore; il est attaqué par le brome et l'iode en vapeurs.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, ce phosphure de bore commence à se décomposer à une température voisine du rouge, du phosphore est mis en liberté, et le résidu renfermant encore du phosphore et du bore rendait vraisemblable l'existence d'une seconde combinaison de deux éléments, plus stable que la première. M. Moissan a confirmé ces prévisions et a attribué au produit la composition P^3B^5 .

Dans un courant d'azote au rouge il y a substitution partielle de l'azote au phosphore.

COMPOSÉS DU SILICIUM

Fluorure de silicium et hydrogène phosphoré

L'hydrogène phosphoré sec est sans action sur le fluorure de silicium, même à basse température. Mais, si l'on intro-

duit dans le tube de l'appareil Cailletet un mélange de deux volumes PH^3 pur et sec avec trois volumes SiFl^4 , en même temps qu'on refroidit le sommet du tube à -23 degrés par du chlorure de méthyle, la compression brusque fournit un liquide incolore; mais, si la compression est lente, on voit apparaître, quand la pression atteint 50 à 60 atmosphères, de petits cristaux blancs, très réfringents, sur les parois refroidies du tube qu'ils ne tardent pas à tapisser en grossissant avec le temps si l'on maintient la pression. Ils disparaissent presque instantanément si l'on vient simultanément à diminuer la pression, et élever la température. L'une des deux causes seule variant, les cristaux se maintiennent un certain temps, tandis que dans les mêmes conditions ils sont incapables de se former. La proportion des deux gaz précédemment indiquée $\frac{1\text{PH}^3}{3\text{SiFl}^4}$ semble la plus favorable pour obtenir ces cristaux. Ils ont encore pu être obtenus dans les mêmes conditions de température et de pression avec les proportions $\frac{1\text{PH}^3}{1\text{SiFl}^4}$ ou $\frac{1\text{PH}^3}{2\text{SiFl}^4}$; au contraire, même à -40 degrés et sous une pression croissante jusqu'à 100 atmosphères, les cristaux ne se sont plus formés avec les proportions $\frac{2\text{PH}^3}{1\text{SiFl}^4}$ et $\frac{1\text{PH}^3}{3\text{SiFl}^4}$.

Chlorure de silicium et ammoniac

Cette combinaison signalée par Persoz en 1830, qui lui a attribué la composition $\text{SiCl}^4, 6\text{AzH}^3$ déduite du volume gazeux absorbé par un poids déterminé de chlorure de

silicium. Mais le résultat de la combinaison étant un corps amorphe léger, dans lequel l'ammoniac se « dissout » aisément, il paraissait vraisemblable que la composition donnée était trop ammoniée.

J'ai repris la préparation de cette combinaison à l'état de pureté par la méthode générale que j'ai indiquée, et j'ai obtenu un corps solide, blanc, ne perdant plus d'ammoniac à l'air; sa composition est représentée par $\text{SiCl}^4, 5\text{AzH}^3$.

	I	II	Théorie
AzH^3 % . . .	33,28	32,92	33,33
Cl %	55,48	»	55,69
Si %	10,80	»	10,98

Ce corps placé dans une atmosphère de gaz ammoniac, l'absorbe en petite quantité, et saturé à 0 degré il prend une teinte légèrement jaune, et sa composition correspond alors sensiblement à $\text{SiCl}^4, 6\text{AzH}^3$; mais il répand à l'air une forte odeur d'ammoniac et ce n'est qu'au bout d'un temps très long, en présence d'acide sulfurique, qu'il perd cette odeur, et reprend la composition première. Il semble donc qu'il ne s'agit que d'une absorption d'ordre physique.

Il est décomposable par l'eau. Sous l'action progressive de la chaleur dans un courant d'hydrogène sec, la combinaison ne se sublime pas, mais au-dessus de 200 degrés du chlorhydrate d'ammoniaque est mis en liberté.

Chlorure de silicium et hydrogène phosphoré

L'hydrogène phosphoré est sans action sur le tétrachlorure de silicium à la température ordinaire, mais celui-ci

l'absorbe quand il est refroidi ; à -23 degrés, cette absorption correspond à environ vingt fois le volume du chlorure employé, et le gaz est restitué sans altération quand la température revient à $+20$ degrés ; à -50 degrés, le chlorure a absorbé quarante fois son volume d'hydrogène phosphoré, et le liquide obtenu aurait une composition voisine de $\text{SiCl}_4, 2\text{PH}_3$; ces expériences préliminaires rendaient vraisemblable l'existence d'une combinaison des deux corps.

Si l'on remplit le tube Cailletet d'hydrogène phosphoré pur et sec, qu'on y introduise une petite quantité de chlorure de silicium, puis qu'on comprime lentement, on voit d'abord deux liquides superposés ; une détente brusque suivie d'une compression fait apparaître, à $+10$ degrés sous la pression de vingt atmosphères, tout le tube tapissé de cristaux blancs très réfringents, qui grossissent beaucoup par une lente compression ; en même temps, si la quantité de chlorure de silicium est convenable, tout liquide a disparu à la surface du mercure ; à cette température de 10 degrés les cristaux disparaissent si la pression devient inférieure à 15 atmosphères : à 0 degré ils apparaissent sous cette pression de 15 atmosphères et disparaissent à celle de 10 atmosphères. Enfin à -23 degrés les cristaux apparaissent à la pression de 5 atmosphères, et une fois formés ils se maintiennent à cette température quand on ramène la pression à la pression atmosphérique.

Si enfin sans comprimer on refroidit le tube vers 35 degrés, les cristaux apparaissent spontanément.

J'ai varié les conditions de l'expérience sans toutefois pouvoir isoler les cristaux qui se détruisent dès qu'on veut les retirer du tube ; ceux-ci se forment toujours aux dépens

de la vapeur de chlorure, et non au sein du liquide ; cela tient sans doute à ce que la combinaison est très soluble dans l'excès de liquide.

Bromure de silicium et ammoniac

Corps solide, blanc, amorphe, de composition $\text{SiBr}^4, 6\text{AzH}^3$.

	I	II	Théorie
AzH^3 %	22,14	21,92	22,66
Br %	70,50	70,12	71,11
Si %	5,98	6,04	6,22

Décomposable par l'eau ; sous l'action de la chaleur dans un courant d'hydrogène, il se détruit sans se sublimer avec mise en liberté de bromhydrate d'ammoniaque. Au rouge, le résidu ne renferme plus de brome et constitue un azoture de silicium.

Iodure de silicium et ammoniac

L'iodure de silicium SiI^4 donne, avec le gaz ammoniac, une combinaison stable à la température ordinaire ou à une douce chaleur : c'est un corps solide, blanc, amorphe, dont la composition est représentée par $\text{SiI}^4, 6\text{AzH}^3$.

	I	II	Théorie
AzH^3 %	16,20	15,87	16,38
I %	79,15	80,16	79,25
Si %	4,83	»	4,37

Cette combinaison placée dans une atmosphère de gaz ammoniac sec, l'absorbe avec un dégagement de chaleur sensible à la main, et devient ja une serin; saturée à 0 degré elle devient pâteuse et absorbe encore 14 molécules d'ammoniac. En effet : $5^{\text{gr}},402$ de la combinaison $\text{SiI}^4, 6\text{AzH}^3$ ont absorbé $1^{\text{gr}},895$ d'ammoniac; d'où pour $\text{SiI}^4, 6\text{AzH}^3 = 638$ ont absorbé $236^{\text{gr}},9$. Or $14\text{AzH}^3 = 238$.

A la température de 16-degrés, la tension de dissociation du produit obtenu décroît rapidement quand on enlève du gaz. et elle devient nulle à cette température quand la composition du produit est représentée par $\text{SiI}^4, 17\text{AzH}^3$.

Silicichloroforme et ammoniac

Le silicichloroforme SiHCl^3 , préparé par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et sec sur le silicium cristallisé et séparé du chlorure de silicium qui se forme en majeure partie dans la réaction par des distillations fractionnées, soumis à l'action directe du gaz ammoniac sec ne donne pas, même en refroidissant, de composé présentant une composition absolument fixe. Le corps solide blanc amorphe ainsi obtenu a une composition comprise entre



il semble être le mélange d'un composé défini avec de petites quantités des produits de sa décomposition.

Silicichloroforme et hydrogène phosphoré

Si l'on comprime dans le tube de l'appareil Cailletet de l'hydrogène phosphoré pur et sec, en présence d'une petite quantité de silicichloroforme, on voit apparaître à $+ 15$ degrés, sous une pression de 40 atmosphères, des cristaux isolés qui grossissent rapidement si l'on maintient la pression ; ils disparaissent dès que la pression diminue. A 0 degré ils apparaissent à 25 atmosphères de pression : à $- 22$ degrés à 20 atmosphères, et ne tardent pas à envahir la majeure partie du liquide mais, même à cette température, la pression est nécessaire pour les conserver. Le silicichloroforme dont j'ai fait usage est un liquide dépourvu de chlorure, bouillant rigoureusement à $+ 34$ degrés, et ne se solidifiant pas à $- 60$ degrés ; ces cristaux ne peuvent donc être attribués qu'à une combinaison de PH^3 et SiHCl_3 .

Silicibromoforme et ammoniac

Le gaz ammoniac sec réagit très énergiquement si le silicibromoforme, et, si l'on ne modère pas la réaction, le dégagement de chaleur est accompagné d'un phénomène lumineux.

Si l'on s'oppose autant que possible à cette élévation de température, le corps solide blanc obtenu ne présente pas

une composition absolument fixe et oscille entre



et paraît être le mélange d'un produit défini avec une petite quantité de produits de sa décomposition sous l'action de la chaleur.

Silicibromoforme et bromure de silicium et hydrogène phosphoré

L'hydrogène phosphoré sec est sans action sur ces deux corps sous l'action du froid mais si on les comprime dans le tube Cailletet on constate, quelquefois au bout de plusieurs heures seulement, que à la température de 15 degrés et sous la pression de 25 atmosphères pour le silicibromoforme et une pression un peu supérieure pour le bromure, ces liquides se sont transformés en corps solides, blancs, opaques qui persistent quelque temps quand la pression cesse; si l'on retire rapidement le tube, on constate une diminution notable du volume gazeux, en même temps que les parois du tube restent souillées d'une matière blanche. Si on ouvre l'extrémité du tube, qu'on en chasse l'atmosphère par un courant de gaz carbonique sec, puis qu'on chauffe doucement la substance solide, on voit que celle-ci se résout en liquide avec mise en liberté d'hydrogène phosphoré.

CONCLUSIONS

En résumé, j'ai étudié dans la première partie de ce travail plusieurs produits obtenus par substitution dans les composés haloïdes des métalloïdes :

1° Par l'action de l'acide bromhydrique sur le chlorure de silicium, j'ai obtenu trois chlorobromures ;

2° Par l'action de l'acide iodhydrique sur le chlorure de silicium et par d'autres procédés, j'ai obtenu trois chloroïodures ;

3° Par celle de l'acide iodhydrique sur le bromure et par plusieurs autres procédés, j'ai préparé trois bromoïodures de silicium ;

4° J'ai préparé le silicibromoforme à l'état de pureté par l'action de l'acide bromhydrique gazeux sec sur le Si cristallisé ;

5° J'ai obtenu un chlorosulfure de silicium en faisant réagir le chlorure de soufre sur le Si cristallisé ;

6° Trois chlorobromures de carbone ont été obtenus soit par l'action du brome sur le chloroforme, ou par chlorura-

tion des dérivés bromés du chlorure de méthyle; ces dérivés ont été obtenus et étudiés;

7° La substitution de l'iode au brome par réaction de l'acide iodhydrique sur le bromure de bore a donné de l'iodure de bore;

8° La substitution du brome et de l'iode au moyen des hydracides dans les chlorure et bromure de phosphore et d'arsenic est totale à la température ordinaire.

Dans la seconde partie, j'ai étudié quelques combinaisons du gaz ammoniac et de l'hydrogène phosphoré avec des composés haloïdes des métalloïdes ;

9° Avec ceux du phosphore, j'ai obtenu la combinaison $\text{PCl}^5, 8\text{AzH}^3$ et montré que les produits de la décomposition sous l'action de la chaleur sont : PCl^2Az et PAz^2H , ce dernier se décomposant ensuite sous l'action de la chaleur.

Les combinaisons : $\text{PCl}^3\text{O}, 5\text{AzH}^3$; $\text{PBr}^5, 9\text{AzH}^3$; $\text{P}^2\text{I}^4, 6\text{AzH}^3$; $2\text{PI}^3, 9\text{AzH}^3$, ces deux dernières capables de continuer à absorber du gaz ammoniac.

10° Avec les composés de l'arsenic : $2\text{AsFl}^3, 5\text{AzH}^3$; $\text{AsCl}^3, 4\text{AzH}^3$; $\text{AsBr}^3, 3\text{AzH}^3$; $\text{AsI}^3, 4\text{AzH}^3$ qui est capable elle-même d'absorber de l'ammoniac ;

11° Avec les composés du bore : $2\text{BCl}^3, 7\text{AzH}^3$ et $2\text{BCl}^3, 9\text{AzH}^3$; $\text{BBr}^3, 4\text{AzH}^3$; $\text{BI}^3, 5\text{AzH}^3$ avec absorption ultérieure de gaz ammoniac.

Avec l'hydrogène phosphoré $2\text{BFl}^3, \text{PH}^3$; $\text{BCl}^3, \text{PH}^3$; $\text{BBr}^3, \text{PH}^3$ et comme produit de décomposition sous l'action de la chaleur un phosphure de bore;

12° Avec les composés de silicium ; $\text{SiCl}^4, 5\text{AzH}^3$; $\text{SiBr}^4, 6\text{AzH}^3$; $\text{SiI}^4, 6\text{AzH}^3$ avec absorption ultérieure de gaz ammoniac.

Enfin une série de corps cristallisés obtenus par compression dans le tube Cailletet d'hydrogène phosphoré pur et sec et de composés halogénés du silicium.

Vu et permis d'imprimer :

Le 8 Juin 1892.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 Juin 1892.

LE DOYEN,

G. DARBOUX.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Dissociation.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 Juin 1892.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 8 Juin 1892.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

TOURS. — IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES

6, RUE GAMBETTA, 6

100/10